

PATENT
0171-1037P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: OSAWA, Yasuhisa et al Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: November 18, 2003 Examiner:
For: CURABLE FLUOROPOLYETHER RUBBER
COMPOSITIONS AND RUBBER ARTICLES

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

November 18, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-335129	November 19, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM/smt
0171-1037P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment(s)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

OSAWA et al
November 18, 2002
BSKB, LLP
703-205-8000
0171-1037P
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月19日

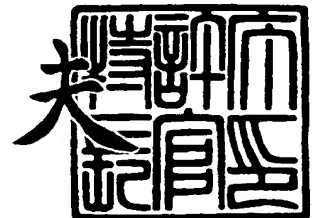
出願番号
Application Number: 特願2002-335129
[ST. 10/C]: [JP 2002-335129]

出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年 8月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3068943

【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-0501

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 83/12

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 大澤 康久

【発明者】

 【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

 【氏名】 木下 博文

【特許出願人】

 【識別番号】 000002060

 【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

 【代表者】 金川 千尋

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003528

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物及びゴム製品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、

(B) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有する有機ケイ素化合物、

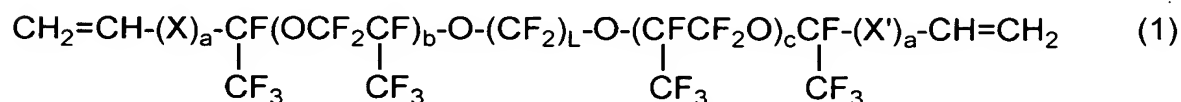
(C) パーフロロパラフィンもしくはパーフロロパラフィン誘導体で 200℃、4 時間乾燥機中に放置後に 80 重量%以上が揮発する融点 50℃以上の粉末、

(D) ヒドロシリル化反応触媒

を含有する硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

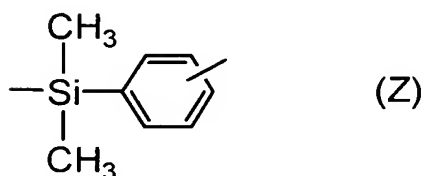
【請求項 2】 (A) 成分が下記一般式 (1)

【化 1】



[式中、X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1$
 $-\text{CO}-$ (Y は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式 (Z))

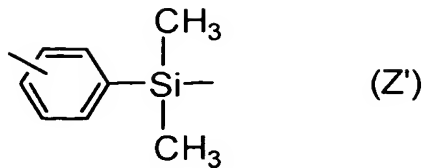
【化 2】



(o, m 又は p 位で示されるジメチルフェニルシリレン基)

で表される基、 R^1 は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基、 X' は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^1-\text{Y}'-$ (Y' は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式 (Z'))

【化 3】



(o, m又はp位で示されるジメチルフェニルシリレン基)

で表される基であり、 R^1 は上記と同じ基である。aは独立に0又は1、Lは2～6の整数、b及びcはそれぞれ0～200の整数である。]

で表される直鎖状フルオロポリエーテル化合物である請求項1記載の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【請求項3】 パーフロロパラフィンもしくはパーフロロパラフィン誘導体で200℃、4時間乾燥機中に放置後に80重量%以上が揮発する融点50℃以上の粉末が下記一般式(7)または(8)で表されることを特徴とする請求項1記載の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。



ここで、 $x = 10 \sim 40$



ここで、 $y = 2 \sim 40$ 、Rは水素、フッ素以外のハロゲンもしくは炭素数1～30の炭化水素基、式(7)および(8)のx及びy数は単一であっても上記範囲内で分布するものであってもよい。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項記載の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物の硬化物を含むことを特徴とするゴム製品。

【請求項5】 自動車用、化学プラント用、インクジェットプリンタ用、半導体製造ライン用、分析・理化学機器用、医療機器用、航空機用又は燃料電池用である請求項4記載のゴム製品。

【請求項6】 ダイヤフラム、バルブ、Oリング、オイルシール、ガスケット、パッキン、ジョイント又はフェースシールである請求項4又は5記載のゴム製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐溶剤性、耐薬品性、耐候性、離型性、撥水性、撥油性、耐熱性に優れ、金型離型性及び圧縮永久歪が改良された硬化物を得ることができる硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物及びその硬化物を含むゴム製品に関する。

【0002】**【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】**

従来、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、1分子中に H-Si-O-Si-O 構造を少なくとも2個以上有する有機ケイ素化合物及びヒドロシリル化反応触媒からなる組成物から、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、撥水性、撥油性、耐候性等の性質がバランスよく優れた硬化物を得ることができることが提案されている（特許第2990646号公報等）。

【0003】

しかしながら、このようなフルオロポリエーテル系ゴム組成物は、ほとんどの形状においては十分な加工性を有しているものの、形状が複雑であったり、ダイヤフラムのような薄い形状の製品に関しては、粘着性があるために、金型からの取り出しが困難となってしまう。従って、離型性に劣ることに起因する成形工程における歩留まりの低さや成形サイクルの長さ等の加工性に関しては改良の余地があった。

【0004】

この場合、従来より使用されているシリコンオイルや界面活性剤をベースとした内部添加タイプのゴム材料用の離型剤（内添離型剤）を配合すると、粘度が上昇してしまい、流動性がなくなってしまうことから成形困難になってしまうという問題点があった。

そこで、ビスフェノールAFに代表される1分子中に少なくとも1つのフッ素原子とヒドロキシル基を有する融点50℃以上の粉末を添加することで金型離型性を改良することが提案されている。

この添加剤により金型離型性は改良されるもの添加剤は成形組成物中に残る為にその成形品には本来不必要な不純物を含有することになり物性、耐薬品性、耐熱

性の低下などの危険がある。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特許第 2 9 9 0 6 4 6 号公報

【特許文献 2】

特願 2 0 0 2 - 9 8 7 8 2 号公報

【特許文献 3】

特願 2 0 0 2 - 2 3 6 9 1 4 号公報

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、熱処理によって内添離型剤を飛散させることで耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、撥水性、撥油性、耐候性に悪影響を与えず、離型性、特に金型離型性に優れた硬化物を与える硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物及びその硬化物を含むゴム製品を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、フルオロポリエーテル系ゴム組成物に対しパーフロロパラフィンもしくはパーフロロパラフィン誘導体で 2 0 0 ℃、4 時間乾燥機中に放置後に 8 0 重量%以上が揮発する融点 5 0 ℃以上の粉末を添加することにより、粘度上昇がなく、金型離型性に優れたなおかつ成形品を熱処理後に不純物としての内添離型剤を含有することのない硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【 0 0 0 8 】

従って、本発明は、

(A) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、

(B) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有する有機ケイ素化合物、

(C) パーフロロパラフィンもしくはパーフロロパラフィン誘導体で 200℃、4 時間乾燥機中に放置後に 80 重量%以上が揮発する融点 50℃以上の粉末

(D) ヒドロシリル化反応触媒

を含有する硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物及びこの硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物の硬化物を含むゴム製品を提供する。

【0009】

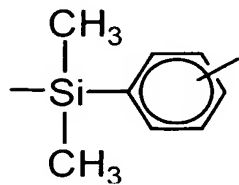
以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の (A) 成分は、1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物である。

【0010】

この直鎖状フルオロポリエーテル化合物におけるアルケニル基としては、炭素数 2～8 のものが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等の末端に $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 構造を有する基、特にビニル基、アリル基等が好ましい。このアルケニル基は、直鎖状フルオロポリエーテル化合物の主鎖の両端部に直接結合していてもよいし、二価の連結基、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}-\text{CO}-$ [但し、Y は $-\text{CH}_2-$ 又は

【化 4】



(o, m又はp位で示されるジメチルフェニルシリレン基)

であり、R は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基である。] 等を介して結合していてもよい。

アルケニル基は 1 分子中に少なくとも 2 個有する。

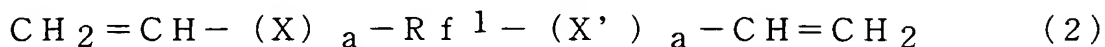
【0011】

なお、(A) 成分は、主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有するもので

あるが、パーフルオロポリエーテル構造については、下記に説明する。

【0012】

(A) 成分としては、下記一般式 (2) で表される分岐を有するポリフルオロジアルケニル化合物を挙げることができる。



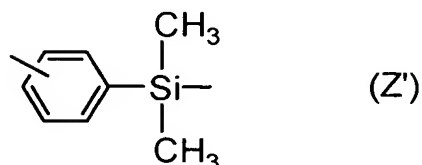
[式中、X は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^{\text{f}1}-\text{CO}-$ (Y は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式 (Z))

【化5】



で示される o, m 又は p-ジメチルシリルフェニレン基) で表される基、 $\text{R}^{\text{f}1}$ は水素原子、置換若しくは非置換の一価炭化水素基、 X' は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^{\text{f}1}-\text{Y}'-$ (Y' は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式 (Z'))

【化6】



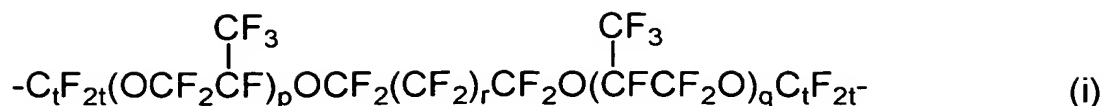
で示される o, m 又は p-ジメチルシリルフェニレン基) で表される基であり、 $\text{R}^{\text{f}1}$ は上記と同じ基である。 $\text{R}^{\text{f}1}$ は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、a は独立に 0 又は 1 である。]

【0013】

ここで、上記一般式 (2) の $\text{R}^{\text{f}1}$ は二価のパーフルオロポリエーテル構造であり、下記一般式 (i)、(ii) で表される化合物が好ましい。

【0014】

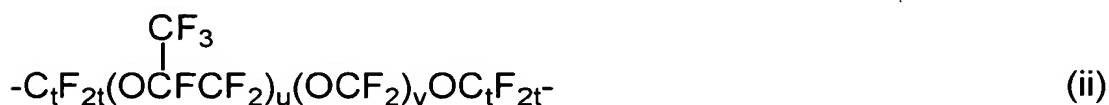
【化 7】



(式中、p 及び q は 1 ～ 150 の整数であって、かつ p と q の和の平均は、2 ～ 200 である。また、r は 0 ～ 6 の整数、t は 2 又は 3 である。)

【0015】

【化 8】



(式中、u は 1 ～ 200 の整数、v は 1 ～ 50 の整数、t は上記と同じである。)

【0016】

また、(A) 成分としては、下記一般式 (3) で表される分岐を有するポリフルオロモノアルケニル化合物が挙げられる。



[式中、X'、a は上記と同じ、Rf² は、下記一般式 (iii) である。

【0017】

【化 9】

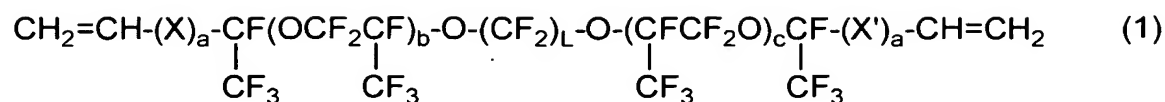


(式中、w は 1 以上の整数、t は上記と同じ、かつ上記 (A) 成分の Rf¹ 基に関する p + q (平均) 及び r の和、並びに u 及び v の和のいずれの和よりも小さい。)]

【0018】

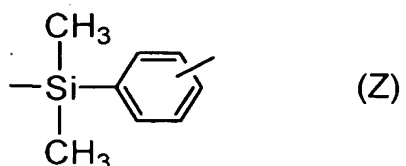
(A) 成分の好ましい例として、下記一般式 (1) で表される化合物が挙げられる。

【化 10】



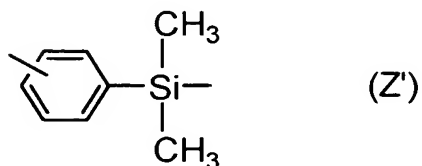
[式中、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{Y}-\text{NR}^1$
 $-\text{CO}-$ (Yは $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式 (Z))

【化 11】



で示される o, m又は p-ジメチルシリルフェニレン基、 R^1 は水素原子、メチル基、フェニル基又はアリル基、 X' は $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は $-\text{CO}-\text{NR}^1-\text{Y}'-$ (Y' は $-\text{CH}_2-$ 又は下記構造式 (Z'))

【化 12】



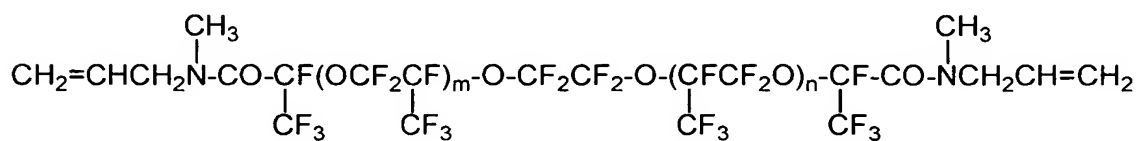
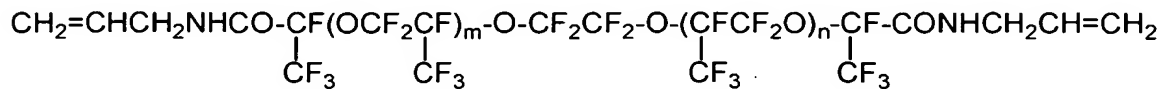
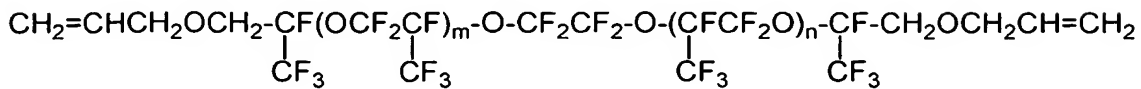
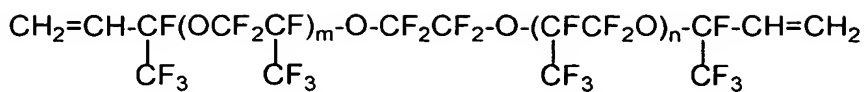
で示される o, m又は p-ジメチルシリルフェニレン基、 R^1 は上記と同じである。
 aは独立に 0又は 1、Lは 2～6の整数、b及びcはそれぞれ 0～200の整数である。]

【0019】

一般式 (1) で表される直鎖状フルオロポリエーテル化合物の具体例としては、下記式で表されるものが挙げられる。

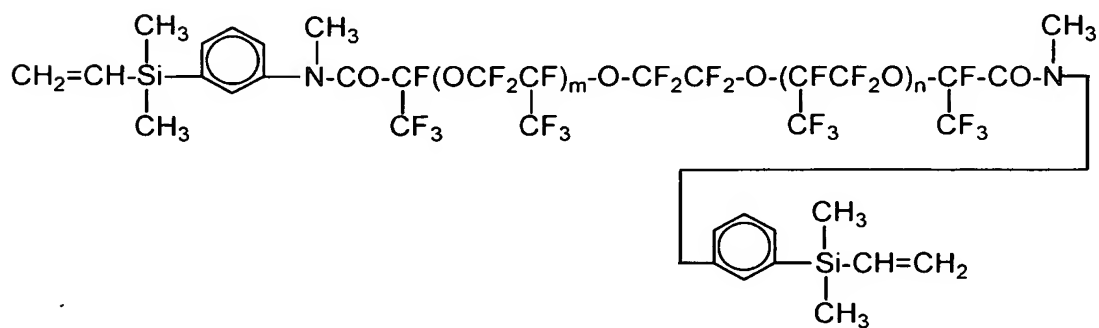
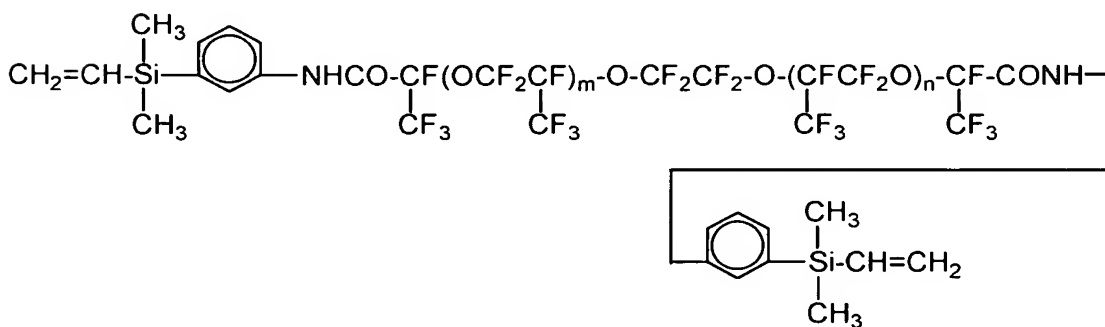
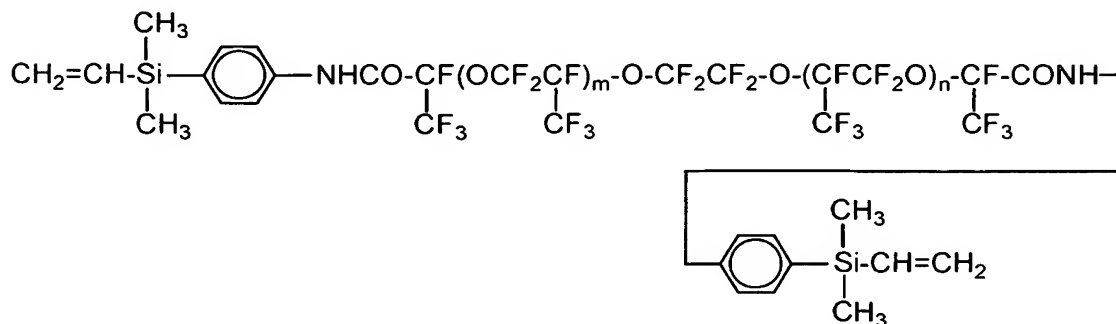
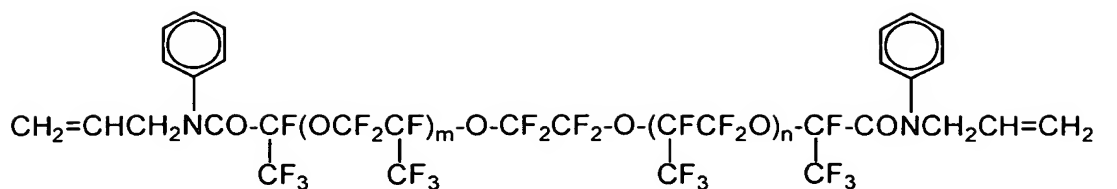
【0020】

【化 1 3】



【 0 0 2 1】

【化 14】



(式中、m及びnはそれぞれ0～200、m+n=6～200を満足する整数を示す。)

【0022】

これらの直鎖状フルオロポリエーテル化合物は1種を単独で又は2種以上を組

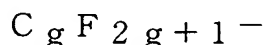
み合わせて使用できる。

【0023】

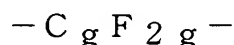
本発明の (B) 成分は、1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有する有機ケイ素化合物である。(B) 成分は、(A) 成分の架橋剤ないし鎖長延長剤として機能するものであり、(A) 成分との相溶性、分散性、硬化後の均一性の観点から、1 分子中に 1 個以上のフッ素含有基を有するものが好ましい。

【0024】

このフッ素含有基としては、例えば下記一般式で表されるもの等を挙げることができる。



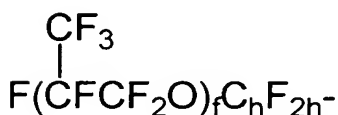
(式中、g は 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 10 の整数である。)



(式中、g は 1 ~ 20、好ましくは 2 ~ 10 の整数である。)

【0025】

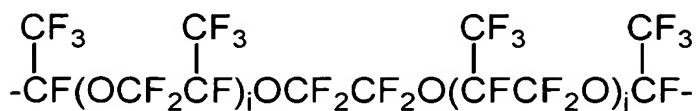
【化15】



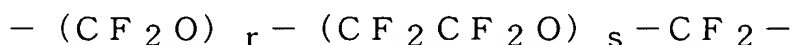
(式中、f は 2 ~ 200、好ましくは 2 ~ 100、h は 1 ~ 3 の整数である。)

【0026】

【化16】



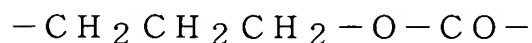
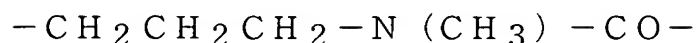
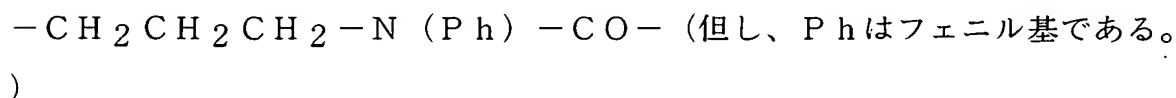
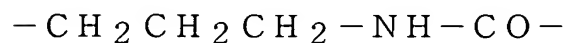
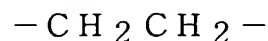
(式中、i 及び j は 1 以上の整数、i + j の平均は 2 ~ 200、好ましくは 2 ~ 100 である。)



(但し、r 及び s はそれぞれ 1 ~ 50 の整数である。)

【0027】

また、これらパーフルオロアルキル基、パーフルオロオキシアルキル基、パーフルオロアルキレン基又はパーフルオロオキシアルキレン基とケイ素原子とをつなぐ2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基及びそれらの組み合わせ、或いはこれらの基にエーテル結合酸素原子、アミド結合、カルボニル結合等を介在させたものであってもよく、例えば、



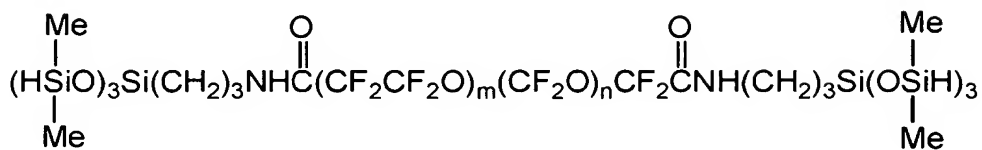
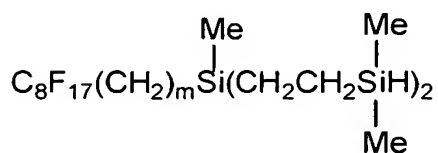
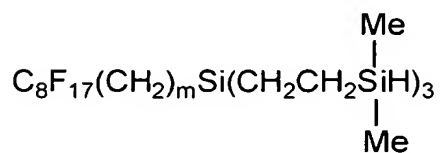
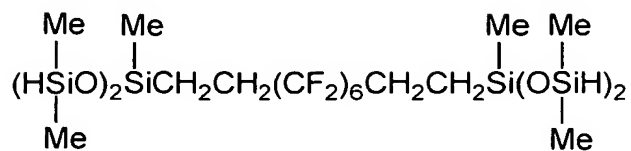
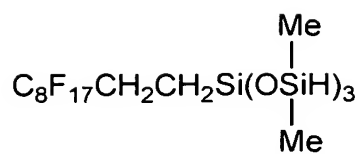
等の炭素原子数2～12のものが挙げられる。

【0028】

このようなフッ素含有基を有する(B)成分としては、例えば下記の化合物が挙げられる。これらの化合物は、1種単独でも2種以上を併用して用いてもよい。下記式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

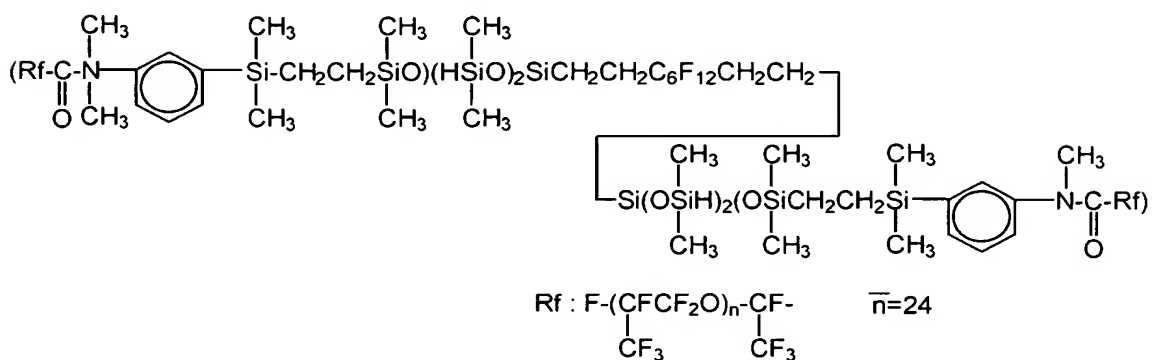
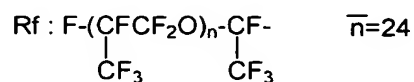
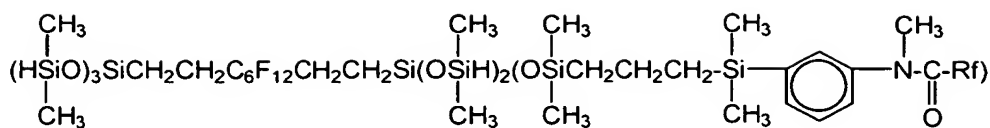
【0029】

【化 17】

 $\bar{m}=10$ 、 $\bar{n}=6$

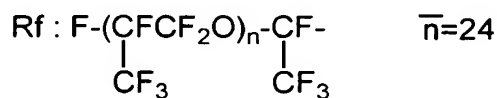
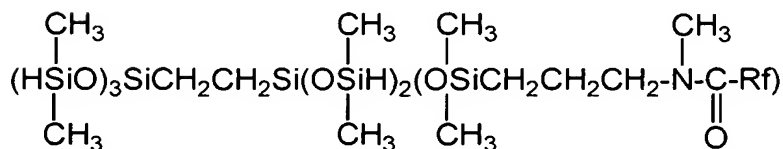
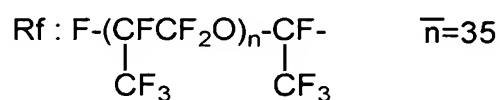
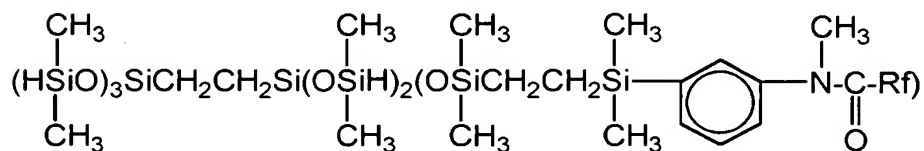
【0030】

【化 18】



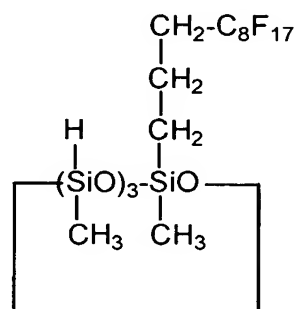
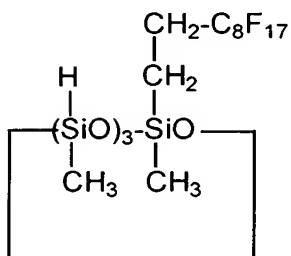
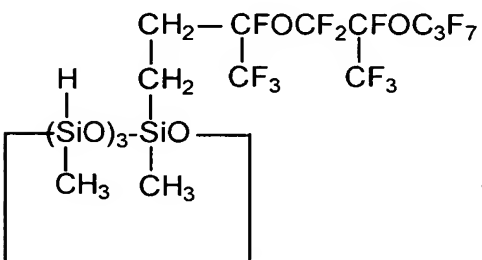
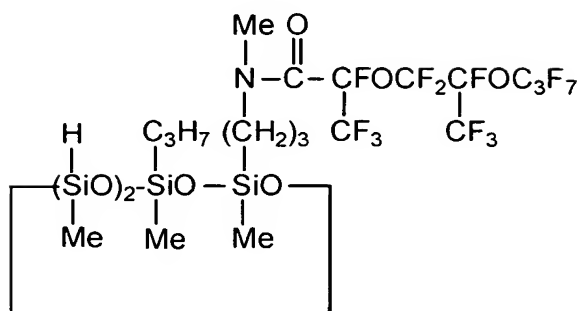
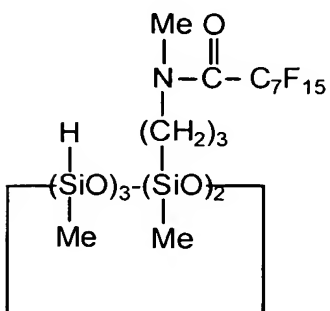
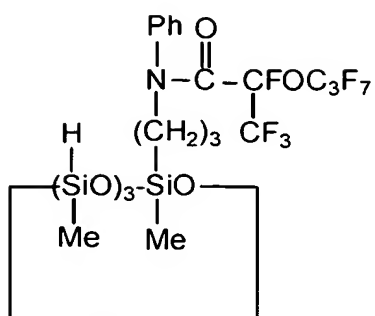
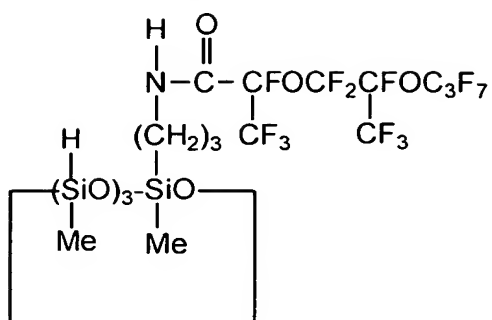
【0031】

【化 19】



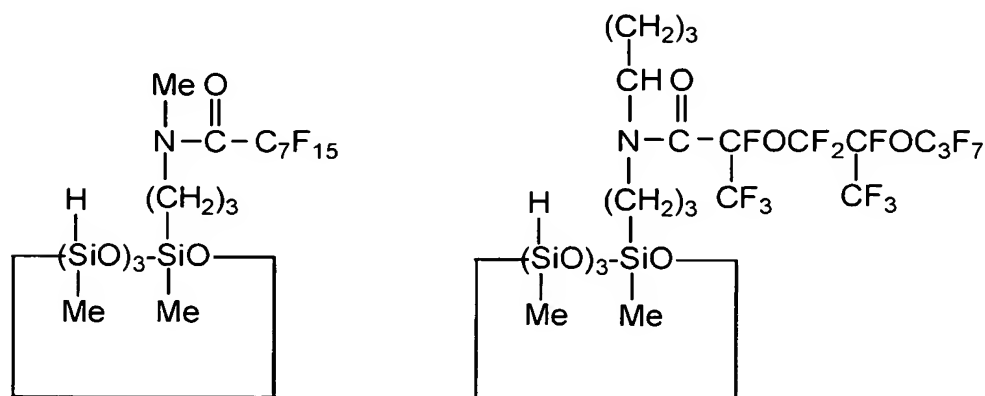
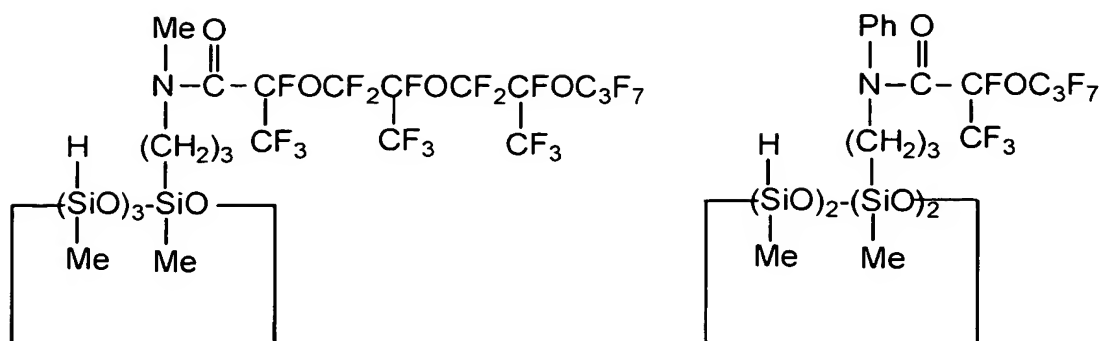
【0032】

【化 20】



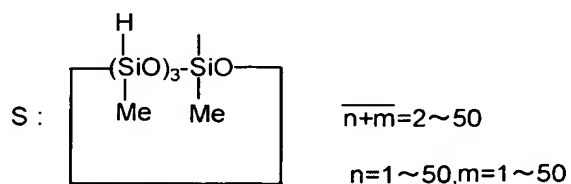
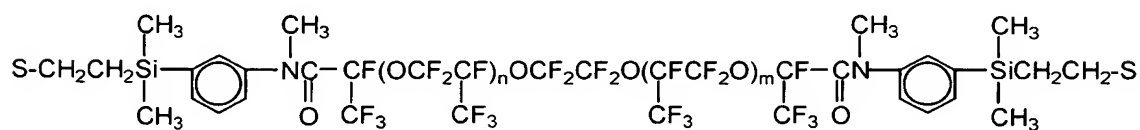
【0033】

【化 2 1】



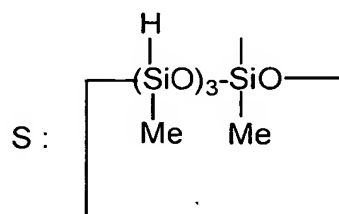
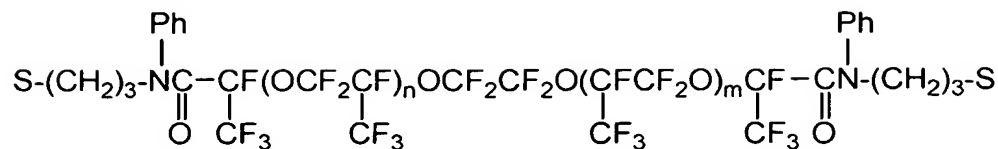
【0034】

【化 2 2】



【0035】

【化 2 3】

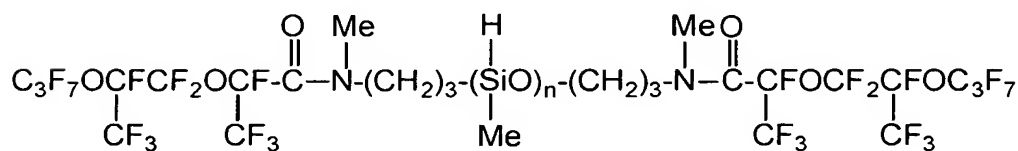


$$\overline{n+m}=2\sim 50$$

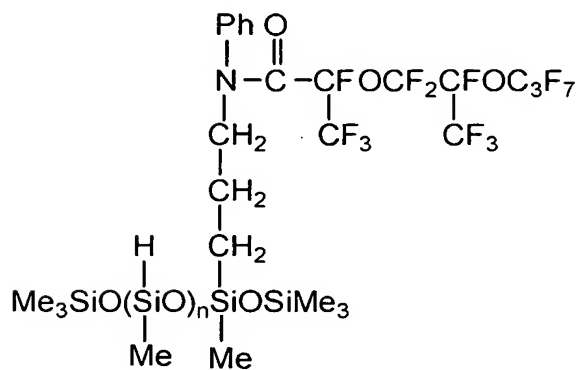
$$n=1\sim 50, m=1\sim 50$$

【0 0 3 6】

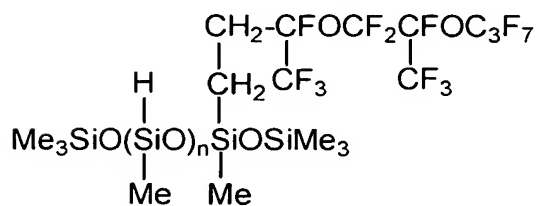
【化 2 4】



$$\overline{n}=3\sim 50$$



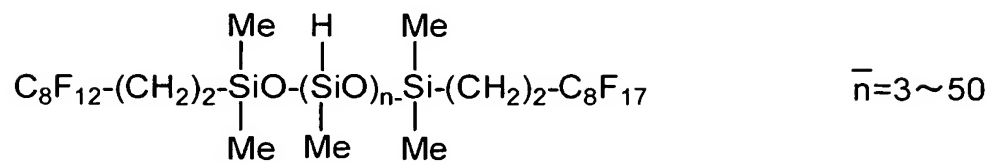
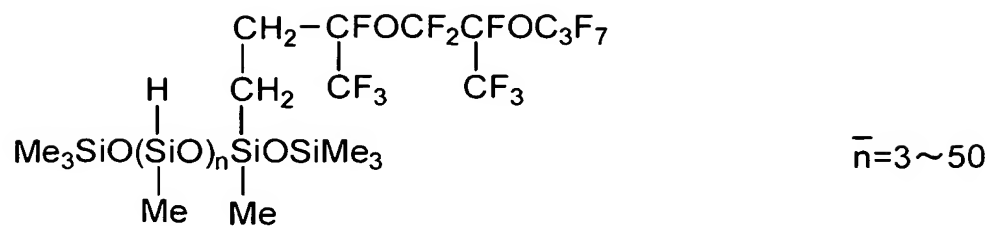
$$\overline{n}=3\sim 50$$



$$\overline{n}=3\sim 50$$

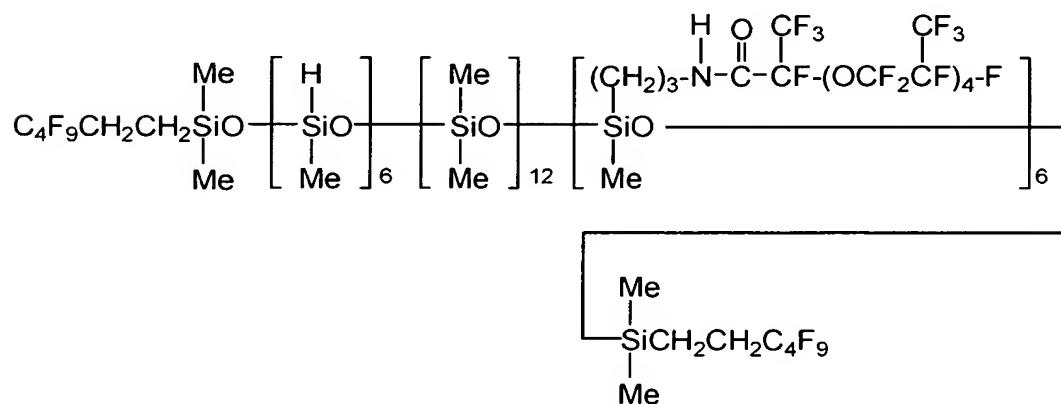
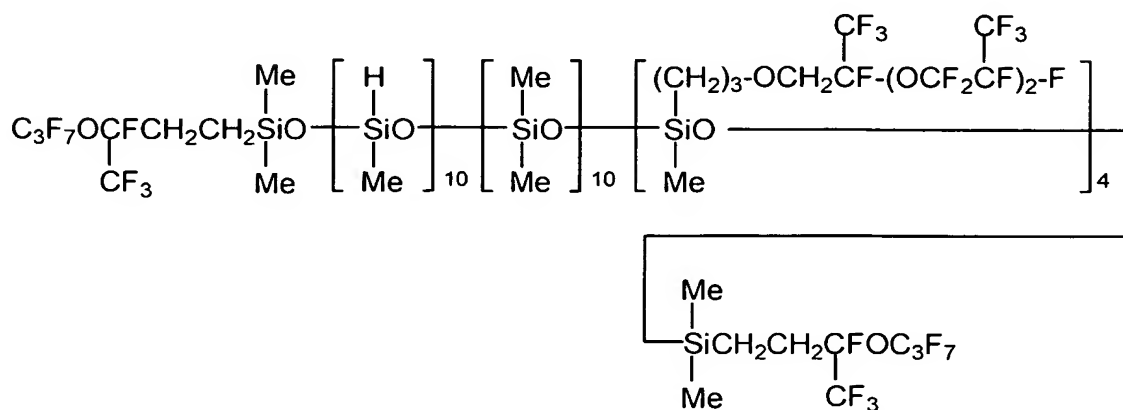
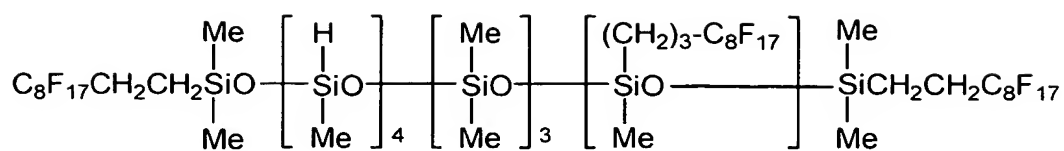
【0 0 3 7】

【化 2 5】



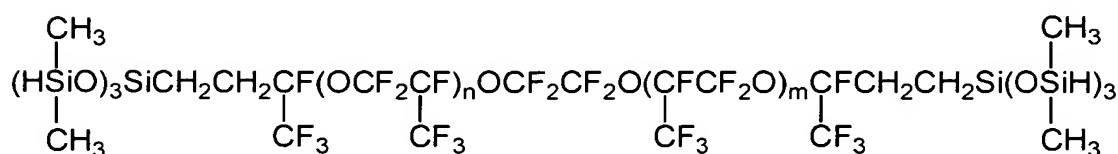
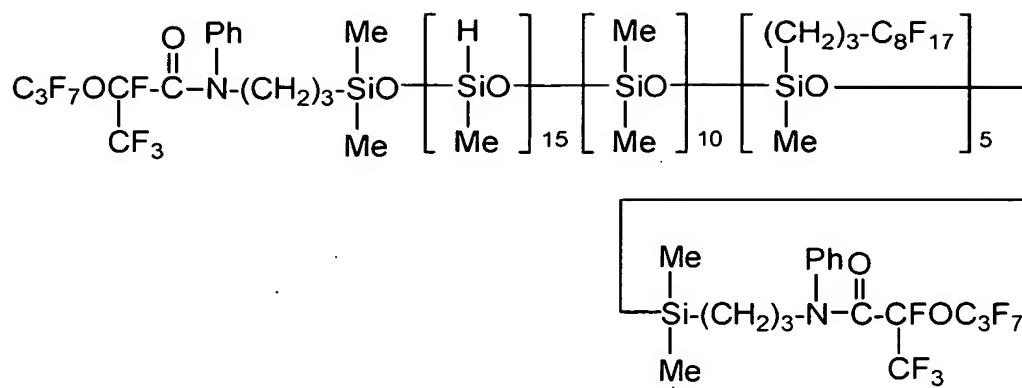
【 0 0 3 8 】

【化 26】



【0039】

【化 27】



$$n = 1 \sim 50, m = 1 \sim 50, \overline{n+m} = 2 \sim 50$$

【0040】

上記 (B) 成分の配合量は、通常 (A) 成分中に含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等のアルケニル基 1 モルに対し (B) 成分のヒドロシリル基、即ち Si-H 基を好ましくは 0.5～5 モル、より好ましくは 1～2 モル供給する量である。0.5 モル未満だと、架橋度合が不十分になる場合があり、また、5 モルを超えると、鎖長延長が優先し、硬化が不十分になったり、発泡したり、耐熱性、圧縮永久歪み特性等が悪化する場合がある。

【0041】

本発明の (C) 成分は、パーフロロパラフィンもしくはパーフロロパラフィン誘導体で 200℃、4 時間乾燥機中に放置後に 80% 以上が揮発する融点 50℃ 以上の粉末である。(C) 成分は本発明においては特に重要であり、金型成形時には離型性を付与する働きがあり、金型成形後には熱処理することで (C) 成分を除去することができるので組成物の不純物とならない。従って得られる成形品の特性を低下させることの無い内添離型剤である。

【0042】

一般的な液状の内添離型剤を添加した場合は、ポリマー成分との相溶性が無いために増粘してしまい、加工性が悪化してしまうので実用的ではなく、更には保存中に液状の内添離型剤が組成物と分離してしまう場合もある。

【0043】

従って、(C)成分の内添離型剤は、常温保存時には固体あるいは粉末であることが重要であり、保存安定性から考えて融点は50℃以上である。

また、分子構造は上記(A)成分との分散性を考慮して、パーフロロパラフィンもしくはパーフロロパラフィン誘導体である必要がある。

パーフロロパラフィン含有しない場合には、組成物中に均一に分散させることが難しくなると共に溶融してもゴム組成物中を移動できない為に加熱時に飛散除去させることができなくなる。

【0044】

また、(C)成分は、1g程度をシャーレに入れて200℃乾燥機中に4時間放置後に80重量%以上が揮発する必要がある。これは加熱時に組成物中を移動して成形品表面から揮発除去する為に必要な特性であり、揮発性のない添加剤の場合ゴム成形品表面に析出(ブルーム)して外観を損ねるものになってしまう。更にこの(C)成分は組成物中に均一に分散していることから熱処理を行わなければブルームした状態で固着防止が可能である。

【0045】

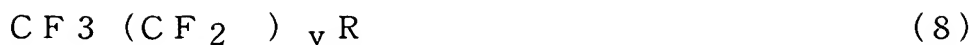
即ち熱処理を行わないか1部の(C)成分を残す熱処理条件であれば表面のブルーム層が離型層として働き成型品同士もしくは成型品と接する他の物質を圧縮接触させた条件下での使用中に粘着や接着することなく容易に剥離が可能となるメリットも有する。

【0046】

パーフロロパラフィンもしくはパーフロロパラフィン誘導体で200℃、4時間乾燥機中に放置後に8重量%以上が揮発する融点50℃以上の粉末としては下記一般式(7)および(8)が例示される。



ここで、 $x = 10 \sim 40$



ここで、 $y = 2 \sim 40$ 、Rは水素、フッ素以外のハロゲンもしくは炭素数1～30の炭化水素基である。

また、式(7)および(8)の x 又は y 数は単一であっても上記範囲内で分布するものであってもよい。

【0047】

式(7)で $x = 10$ の物質の融点は 75°C であり、 $x = 10$ 未満であると融点が 50°C を下回るため粉末にならない為(A)成分のポリマーに溶解してしまい粘度上昇の原因となる。また、 $x = 40$ を超える高分子の場合は熱処理時にゴム中を移動して表面より飛散することが困難になる。

【0048】

式(8)で $y = 2$ の物質の融点は、Rの種類により異なるが、 $y = 2$ 未満であるとフッ素含有率が少ないために、熱処理時にゴム中を移動して表面に出づらくなり、金型離型効果が発揮されない。また、 $y = 40$ を超える高分子の場合は熱処理時にゴム中を移動して表面より飛散することが困難になる。

さらにこれらの物質に関しては単一分子量であってもよいが上記範囲内での分子量分布があるものでもなんら差し支えない。

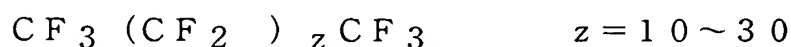
また、組成物に配合する際には(7)と(8)の混合物であってもよい。

【0049】

ここでRは、水素または塩素、ヨウ素等のフッ素以外のハロゲンもしくは炭素数1～30の炭化水素基である。炭素数1～30の炭化水素基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

【0050】

さらに具体的で好ましく用いられるものとして下式に示す分子量範囲のパーフロロパラフィンが挙げられる。



【0051】

上記パーフロロパラフィンの具体例としては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{14}\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{20}\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{14}\text{C}_2\text{H}_5$ 等が挙げられる。

【0052】

上記パーフロロパラフィン、化学構造的に安定であり工業的に生産されていることから、入手が容易で安全性にも実績があり、分子量分布のコントロールも可能な微粉末である。

【0053】

(C)成分の添加量は、(A)成分100重量部に対して0.1～20重量部が好ましい。特に、離型性と機械的特性のバランスと安定性の点から、0.5～10重量部が好ましい。0.1重量部未満では、離型性が期待できない場合があり、20重量部を超えると、飛散することによる収縮が大きくなってしまい寸法制度の点で好ましくない場合がある。

【0054】

本発明の(D)成分は、ヒドロシリル化反応触媒である。ヒドロシリル化反応触媒は、(A)成分中のアルケニル基と、(B)成分中のヒドロシリル基との付加反応を促進する触媒である。このヒドロシリル化反応触媒は、一般に貴金属の化合物であり、高価格であることから、比較的入手し易い白金又は白金化合物がよく用いられる。

【0055】

白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、シリカ、アルミナ、カーボン等を担持した金属白金等を挙げることができる。白金化合物以外の白金族金属触媒として、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えば $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 等を例示することができる。

【0056】

ヒドロシリル化反応触媒の配合量は、触媒量とすることができるが、通常（A）、（B）及び（C）成分の合計量100重量部に対して0.1～100ppm（白金換算）の割合で配合することが好ましい。

【0057】

本発明の組成物においては、上記（A）～（D）成分以外にも、機械的強度を向上させる目的で補強性フィラー等の各種フィラーを添加してもよい。

【0058】

補強性フィラーは、機械的強度、熱安定性、耐候性、耐薬品性あるいは難燃性を向上させたり、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率を低下させたり、ガス透過率を低下させる目的で添加されるが、主な目的は、機械的強度の向上である。

【0059】

フィラーとしては、ヒュームドシリカ、湿式シリカ、粉碎シリカ、炭酸カルシウム、珪藻土、カーボンプラック、各種金属酸化物粉末等を挙げることができ、また、これらを各種表面処理剤で処理したものであってもよい。この中で、機械的強度の向上の点から、特にヒュームドシリカが好ましく、更に、分散性の向上の点から、ヒュームドシリカをシラン系表面処理剤で処理したものが好ましい。

【0060】

フィラーの添加量としては、（A）成分100重量部に対して、5～200重量部が好ましい。特に、機械的特性の安定の点から10～60重量部が好ましい。

【0061】

更に、本発明の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物は、必要に応じて適当な顔料、染料等を配合することもできる。また、本発明の目的を損なわない範囲で、各種配合剤を添加することができる。このような任意成分としては、例えば1-エチニル-1-ヒドロキシシクロヘキサン、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブテノール等のアセチレンアルコールや、3-メ

チル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等、或いはポリメチルビニルシロキサン環式化合物、有機リン化合物等のヒドロシリル化反応触媒の制御剤が挙げられ、これによって硬化反応性と保存安定性を適度に保つことができる。

【0062】

本発明の硬化性組成物の製造方法は特に制限されず、上記成分を練り合わせるにより製造することができる。また2組成物とし、使用時に混合するようにしてもよい。

【0063】

硬化物の形成は、適当な型内に本発明の組成物を注入して、該組成物の硬化を行うか、該組成物を適当な基体上にコーティングした後に硬化を行う等の従来公知の方法により行われる。また、硬化は、通常100～180℃の温度で10秒～30分程度の処理によって容易に行うことができる。

【0064】

本発明のフルオロポリエーテルゴム組成物は、これらを硬化させることにより、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、撥水性、撥油性、耐候性等に優れている上、圧縮永久歪み特性が良好で、離型性、特に金型離型性に優れた硬化物を形成させることができ、各種の用途に使用することができる。

【0065】

この場合、本発明の組成物の硬化物を用いたゴム製品は、自動車用、化学プラント用、インクジェットプリンタ用、半導体製造ライン用、分析・理化学機器用、医療機器用、航空機用、燃料電池用等として、ダイヤフラム、バルブ、O-リング、オイルシール、ガスケット、パッキン、ジョイント、フェースシール等のゴム部品として使用することができる。

【0066】

更に詳述すると、本発明の組成物の硬化物を含むゴム製品は、自動車用ゴム部品、化学プラント用ゴム部品、インクジェットプリンタ用ゴム部品、半導体用製造ライン用ゴム部品、分析・理化学機器用ゴム部品、医療機器用ゴム部品、航空機用ゴム部品、その他、テント膜材料、シーラント、成形部品、押出部品、被覆

材、複写機ロール材料、電気用防湿コーティング材、センサー用ポッティング剤、燃料電池用シール材、積層ゴム布等を挙げることができる。

【0067】

自動車用ゴム部品としては、フューエル・レギュレータ用ダイヤフラム、パルセーションダンパ用ダイヤフラム、オイルプレッシャースイッチ用ダイヤフラム、EGR用ダイヤフラム等のダイヤフラム類、キャニスタ用バルブ、パワーコントロール用バルブ等のバルブ類、クイックコネクター用のＯーリング、インクジェット用Ｏーリング等のＯーリング類、オイルシール、シリンダヘッド用ガスケット等のシール材等が挙げられる。

【0068】

化学プラント用ゴム部品としては、ポンプ用ダイヤフラム、バルブ類、Ｏーリング類、パッキン類、オイルシール、ガスケット等が挙げられる。

【0069】

インクジェットプリンタ用ゴム部品、半導体用製造ライン用ゴム部品としては、ダイヤフラム、弁、Ｏーリング、パッキン、ガスケット等が挙げられる。

【0070】

分析・理化学機器用ゴム部品、医療機器用ゴム部品としては、ポンプ用ダイヤフラム、Ｏーリング、パッキン、バルブ、ジョイント等が挙げられる。

【0071】

航空機用ゴム部品としては、航空機用エンジンオイル、ジェット燃料、ハイドロリックオイル、スカイドロール等の流体配管用Ｏーリング、フェースシール、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム、バルブ等が挙げられる。

燃料電池用ゴム部品としては電極間のシール材をはじめとして水素、空気および冷却水配管のＯーリング、フェースシール、パッキン、ガスケット、ダイヤフラム、バルブ等が挙げられる。

【0072】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例で部は重量部を示す。

【0073】

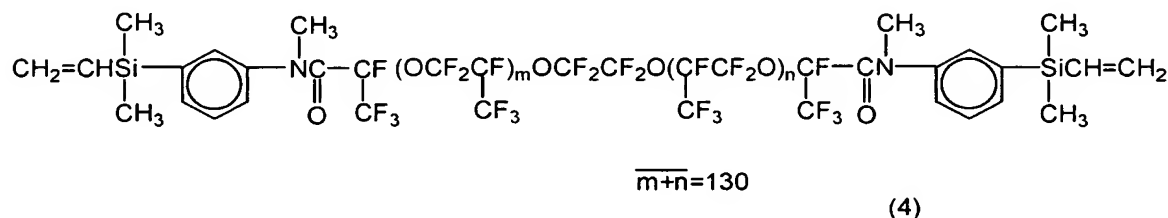
下記にベース組成物の作製及び、組成物のゴム物性の評価方法を示す。

ベース組成物の作製

下記式(4)で表されるポリマー(粘度8500cs、平均分子量22000、ビニル基量0.009mol/100g)100部にジメチルクロロシラン基で処理された比表面積200m²/gの煙霧質シリカ25部を加え、混合し、熱処理後、三本ロールミル上にて混合し、更に下記式(5)で表される含フッ素有機ケイ素化合物2.74部、塩化白金酸を下記式(6)で表される化合物で変性させた触媒のトルエン溶液(白金濃度1.0重量%)0.2部及びフッ素変性させたアセチレンアルコール0.4部を加え、混合してベース組成物を作製した。

【0074】

【化28】



【0075】

ゴム物性評価

組成物を減圧下で脱泡し、2mm厚の長方形の枠に置き、再び空気抜きをし、100kg/cm²、150℃で10分間プレス硬化した。試験片を硬化した試料から切り取り、JIS K6251、6252、6253に準じて、硬さ、伸び、引張り強さ、引き裂き強さ等の物性を測定し、JIS K7117に準じて

粘度を測定した。

【0076】

離型性評価

2mm厚の長方形の枠にクロムメッキを行ったJIS P-8サイズのOリング6個取り金型にした以外は、上記成形と同じ条件で行い、Oリングの取り出し易さを下記評価基準で評価し、離型性評価を行った。

◎ : 非常に良好 ○ : 良好

△ : やや良好 × : 困難 ×× : 非常に困難

【0077】

剥離力評価

クロムメッキ板との一体成形を行う以外は、ゴム物性評価と同じ条件で行い、得られた試験片のピール剥離力をストログラフE-L(株)東洋精機製で測定した。

【0078】

[実施例1～5、比較例1]

ベース組成物に、(添加剤A～B)を表1に示す量で添加し、混合後、硬化後のゴム物性、離型性、剥離力、圧縮永久歪について評価した。

添加剤種について検討した結果を表1、添加量検討結果を表2に示す。

ここで、揮発残量はガラスシャーレに1g計量し、200℃で4時間過熱したとき揮発しなかった量の比率。

添加剤	構造式	融点 (°C)	揮発残量
A	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10\sim20}\text{CF}_3$	90-115	0%
B	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10\sim22}\text{CF}_3$	90-123	0%
C	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12\sim20}\text{CF}_3$	100-155	0%
D	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{14}\text{CF}_3$	126-134	0%
E	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{C}_{20}\text{H}_{41}$	58-65	8.6%

【0079】

【表 1】

	実施例					比較例
	1	2	3	4	5	
ベース組成物 (重量部)	100	100	100	100	100	100
添加剤種						
添加剤 A	2					-
添加剤 B		2				
添加剤 C			2			
添加剤 D				2		
添加剤 E					2	-
粘度 (Pa・s)	854	868	866	872	883	855
硬さ (デュロメータタイプ A)	51	49	50	50	51	52
伸び (%)	590	590	580	580	580	560
引張強さ (MPa)	10.9	11	10.8	9.8	10.4	9.9
引裂き強さ [クレセント (kN/m)]	31	33	33	32	38	34
金型離型性	○	○	○	○	○	××
剥離力 (kgf/25mm)	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	1.6
圧縮永久歪み (%) [200℃、20時間、25%圧縮]	17	19	19	18	20	19

【 0 0 8 0 】

【表 2】

	実施例				
	6	7	8	9	10
ベース組成物 (重量部)	100	100	100	100	100
添加剤種					
添加剤D	0.5	1	3	5	7
粘度 (Pa・s)	848	856	883	895	912
硬さ (デュロメータタイプA)	50	50	50	49	49
伸び (%)	580	590	540	550	600
引張強さ (MPa)	9.7	9.8	9.9	9.8	9.2
引裂き強さ [クレセント (kN/m)]	32	33	31	35	32
金型離型性	△	○	◎	◎	◎
剥離力 (kgf/25mm)	0.9	0.3	0.2	0.1	0.1
圧縮永久歪み (%) [200℃、20時間、25%圧縮]	18	20	19	20	21

【 0 0 8 1 】

添加剤無添加の比較例 1 に比べて、実施例では離型性に大きな差異が見られる

にもかかわらず圧縮永久歪も大差なく、粘度等の物性は大きな差が見られないことが分かった。

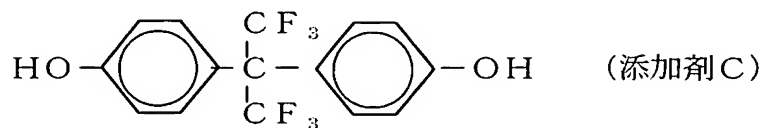
【0082】

[比較例 2～4]

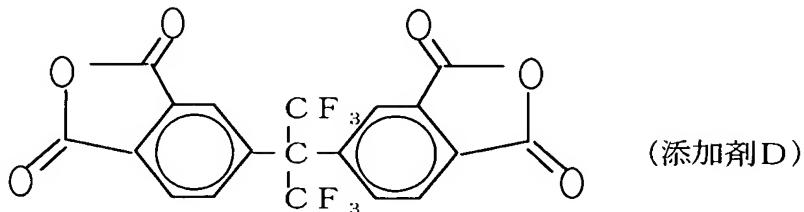
ベース組成物に、下記に示す添加剤 C, D, E を表 2 に示す量で添加し、混合後、実施例同様に硬化後のゴム物性、離型性、剥離力、圧縮永久歪について評価した。結果を表 3 に示す。

離型性は向上したものの実施例や比較例 1 に比べて下記添加剤が残留したことに起因すると思われる圧縮永久歪の低下が見られる。

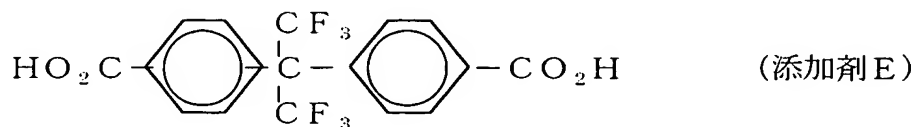
2. , 2-ビス (3, 4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン (ビスフェノール AF)



B、2. , 2-ビス (3, 4-アンハイドロジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン



C、2. , 2-ビス (4-カルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン



【0083】

【表 3】

	比較例		
	2	3	4
ベース組成物 (重量部)	100	100	100
添加剤 C	2	—	—
添加剤 D	—	2	—
添加剤 E	—	—	2
粘度 (Pa・s)	868	891	895
硬さ (デュロメータタイプ A)	56	54	58
伸び (%)	440	440	450
引張強さ (MPa)	9.3	9.3	8.8
引裂き強さ [クレセント (kN/m)]	30	26	20
金型離型性	◎	○	○
剥離力 (kgf/25mm)	0.3	0.5	0.4
圧縮永久歪み (%) [200℃、20時間、25%圧縮]	32	29	35

【0084】

【発明の効果】

本発明の硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物は、フッ素含有率が高いために耐溶剤性、耐薬品に優れ、また、透湿性も低く、低表面エネルギーを有するため、離型性、撥水性に優れており、かつ耐酸性、耐油性を要求される自動車用、航空機用ゴム材料、燃料電池用ゴム材料、半導体製造装置用シール材料、テント膜材料、シーラント、成形部品、押出部品、被覆材、複写機ロール材料、電気用防湿コーティング材、センサー用ポッティング剤、剥離紙用材料等に有用である。

また、金型離型に優れており成形作業効率が良い為、短時間の成形サイクルが可能であるのに加えて複雑な形状の加工品も容易に成形可能である。

さらに、得られた成形品自体の粘着性が少ない為に固着防止にも効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐溶剤性、耐薬品性、耐候性、離型性、撥水性、撥油性、耐熱性に優れ、金型離型性及び圧縮永久歪が改良された硬化物を得ることができる硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物及びその硬化物を含むゴム製品を提供する。

【解決手段】 (A) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、かつ主鎖中にパーフルオロポリエーテル構造を有する直鎖状フルオロポリエーテル化合物、(B) 1 分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 2 個有する有機ケイ素化合物、(C) パーフロロパラフィンもしくはパーフロロパラフィン誘導体で 2 0 0 ℃、4 時間乾燥機中に放置後に 8 0 重量%以上が揮発する融点 5 0 ℃以上の粉末、(D) ヒドロシリル化反応触媒を含有する硬化性フルオロポリエーテル系ゴム組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 3 5 1 2 9
受付番号	5 0 2 0 1 7 4 5 2 9 4
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 2 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月19日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 3 5 1 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

- | | |
|-----------|------------------------|
| 1 . 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 |
| 氏 名 | 信越化学工業株式会社 |
| | |
| 2 . 変更年月日 | 2 0 0 3 年 4 月 1 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 |
| 氏 名 | 信越化学工業株式会社 |